Über das 2-Aminomethyl-tetrahydrochinolin und einige seiner Derivate

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Helmut von Bidder
aus Petit Saconnex, Genève

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1940

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546711_0039

Über das 2-Aminomethyl-tetrahydrochinolin und einige seiner Derivate

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Helmut von Bidder
aus Petit Saconnex, Genève

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1940

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *P. Ruggli*.

Basel, den 4. Juli 1939.

Prof. Dr. *P. Ruggli*
Dekan.

Herrn *Helmut von Bidder* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 4. Juli 1939 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über das 2-Aminomethyl-tetrahydrochinolin und einige seiner Derivate

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im organisch-chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXII, Fasciculus Quintus, 1939.

2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin und seine Derivate.

1-Benzoyl-2-cyan-1,2-dihydro-chinolin (*Reissert*'scher Körper).

Die verbesserte Darstellung des „*Reissert*'schen Körpers" aus Chinolin ist in der Abhandlung des einen von uns mit *Wolfgang Frey* beschrieben worden, sie gilt dort für Isochinolin, kann aber ebenso für Chinolin benützt werden[1]). Auch die Hydrierung zum 1-Aminomethyl-2-benzoyl-tetrahydro-isochinolin ist in der erwähnten Abhandlung genau beschrieben, nur dass beim Arbeiten mit Chinolin ein nicht so hoher Druck notwendig ist, ca. 100 Atmosphären. Die Verseifung des Benzoylderivates zum 2-Amino-methyl-tetrahydro-chinolin Formel I ist ebenfalls verbessert worden[2]). Die Ausbeute konnte auf solche Weise auf 94—98% der Theorie gebracht werden.

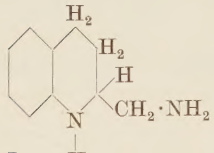
[1]) Helv. **22**, 674, 675 (1939). Vgl. *Gassmann* und *Rupe*, Helv. **22**, 1242, 1251 (1939).

[2]) Vgl. Helv. **22**, 677 (1939) sowie *A. Gassmann* und *H. Rupe*, Helv. **22**, 1254 (1939).

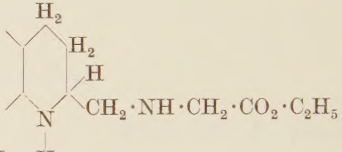
Mono-chlorhydrat. In der ersten Abhandlung wurde angegeben, das Salz hätte nicht umkrystallisiert werden können, doch haben wir es jetzt durch Umkrystallisieren aus Alkohol in ganz haltbaren Krystallen vom Smp. 257° erhalten, nur bei Anwesenheit von überschüssiger Salzsäure ist das Rohprodukt hygroskopisch.

3,508 mg Subst. gaben 7,800 mg CO_2 und 2,380 mg H_2O
3,382 mg Subst. gaben 0,427 cm³ N_2 (22°, 731 mm)
2,833 mg Subst. gaben 2,025 mg AgCl

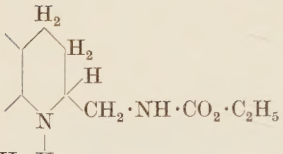
$C_{10}H_{15}N_2Cl$ Ber. C 60,44 H 7,61 N 14,11 Cl 17,85%
Gef. „ 60,65 „ 7,59 „ 14,05 „ 17,68%



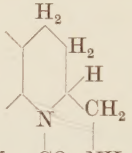
I



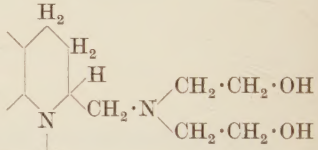
II



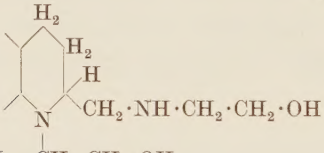
III



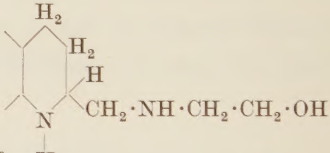
IV



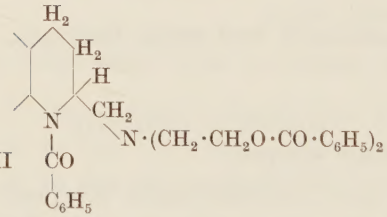
V



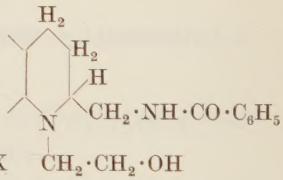
VI



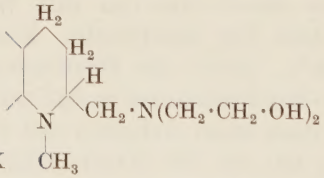
VII



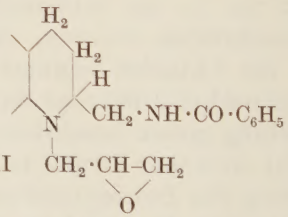
VIII



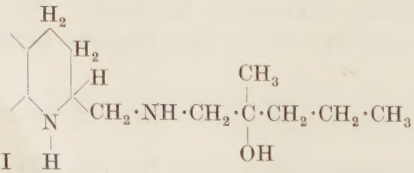
IX



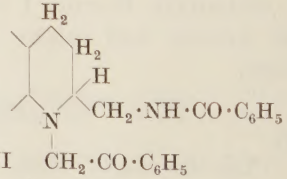
X



XI



XII



XIII

Dichlorhydrat. Es wurde bei der später zu beschreibenden Einwirkung von Chlor-acetylchlorid auf die Base erhalten, es bildet feine, farblose, perlmutterglänzende Krystallblättchen, schmilzt unter Zersetzung bei 265°. Da es in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich ist, lässt es sich gut umkrystallisieren.

4,072 mg Subst. gaben 7,620 mg CO_2 und 2,510 mg H_2O
3,943 mg Subst. gaben 0,418 cm³ N_2 (19°, 741 mm)
2,878 mg Subst. gaben 3,515 mg AgCl

$C_{10}H_{16}N_2Cl_2$ Ber. C 51,05 H 6,86 N 11,92 Cl 30,17%
Gef. „ 51,04 „ 6,90 „ 12,07 „ 30,21%

Mono-bromhydrat. Es entstand bei der Einwirkung von Brom-acetophenon auf die Base (siehe unten), feine farblose, viereckige Krystallschüppchen, zersetzt sich bei 235—236°, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

3,356 mg Subst. gaben 6,080 mg CO_2 und 1,860 mg H_2O
3,488 mg Subst. gaben 0,347 cm³ N_2 (18°, 749 mm)
2,739 mg Subst. gaben 2,115 mg AgBr

$C_{10}H_{15}N_2Br$ Ber. C 49,37 H 6,22 N 11,53 Br 32,88%
Gef. „ 49,41 „ 6,20 „ 11,50 „ 32,86%

Acetylderivat. Die Base wurde unter starker Kühlung und Rühren tropfenweise mit Essigsäure-anhydrid versetzt, auf 10 g Base 20 cm³ Anhydrid, dann wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Über Nacht erstarrte das Reaktionsprodukt zu einem schmierigen Krystallbrei, der auf Ton abgepresst wurde, zur weiteren Reinigung wurde unter 11 mm Druck destilliert. Bei 248—250° ging ein hellgelbes zähflüssiges Öl über, das nach einigen Tagen zu einem weissen Krystallkuchen erstarrte. Der Körper krystallisiert aus Wasser in säulenförmigen farblosen Krystallen mit 2 Mol Krystallwasser, Smp. 48,5—49,5°, schwer löslich in Äther und Benzin.

4,217 mg Subst. gaben 9,200 mg CO_2 und 2,975 mg H_2O
4,334; 4,174 mg Subst. gaben 0,379; 0,367 cm³ N_2 (17,5°, 733 mm; 18,5°, 733 mm)

$C_{14}H_{22}O_4N_2$ Ber. C 59,53 H 7,86 N 9,93%
Gef. „ 59,50 „ 7,89 „ 9,91; 9,93%

Krystallwasser-Bestimmung: 2,4474 g Acetylderivat über Phosphorpentoxyd bei 110° an der Quecksilber-Dampfstrahlpumpe bis zur Gewichtskonstanz entwässert, verloren 0,3166 g Wasser, entsprechend 2,031 Mol H_2O.

Eine Acetylierung mit Acetylchlorid in Pyridin lieferte meist nur Schmieren.

Benzalderivat. Dieser Körper ist schon in der ersten Abhandlung beschrieben worden[1]), nur haben wir neuerdings gefunden, dass der Schmelzpunkt etwas höher liegt als dort angegeben, nämlich bei 75—76°.

Monoformiat. Wenn die Base in absolutem Essigester gelöst unter starker Kühlung mit Eis-Kochsalz tropfenweise unter Rühren mit wasserfreier Ameisensäure versetzt wird, fällt das Formiat als dicker weisser Krystallbrei aus. Es wird abgenutscht und auf Ton abgepresst. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Essigester gewinnt man das Salz in fast theoretischer Ausbeute, Smp. 117,5—118,5°, leicht löslich in Alkohol und in Wasser.

3,711 mg Subst. gaben 8,615 mg CO_2 und 2,625 mg H_2O
4,749 mg Subst. gaben 0,547 cm³ N_2 (18,5°, 744 mm)

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Ber. C 63,42 H 7,75 N 13,46%
Gef. „ 63,31 „ 7,91 „ 13,21%

[1]) Helv. **20**, 214 (1937).

Monoformyl-derivat. 10 g der Base wurden mit etwas mehr als 1 Mol reiner Ameisensäure (2,7 g) während 2 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde unter 10—11 mm Druck destilliert. Die Hauptmenge des Körpers ging zwischen 150—190° als hellgelbes zähes Öl über. Nach einer zweiten Destillation wurden 8,8 g des Formylderivates als gelbstichiges harziges Öl, Sdp. 178—180° unter 10 mm Druck erhalten. Nach einigen Tagen erstarrte die Substanz zu einem wachsartigen Gemenge von Krystallen und Öl. Da der Körper ungemein hygroskopisch ist, konnte er nicht rein dargestellt werden, sein Schmelzpunkt liegt über 20°, aber unter 40°.

Perchlorat des Formylderivates. Beim Anreiben des oben beschriebenen Körpers mit 30-proz. Perchlorsäure erstarrte das Gemisch bald zu einem weissen Krystallbrei. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Überchlorsäure konnte ein Teil des Salzes in schönen Nadeln erhalten werden, die sich rasch blau färben, auch die Mutterlauge wird beim Einengen tiefblau[1]).

4,543 mg Subst. gaben 7,580 mg CO_2 und 2,130 mg H_2O
3,926 mg Subst. gaben 0,337 cm³ N_2 (21,5°, 745 mm)
3,792 mg Subst. gaben 1,840 mg AgCl
$C_{11}H_{15}O_5N_2Cl$ Ber. C 45,42 H 5,20 N 9,64 Cl 12,20%
Gef. „ 45,50 „ 5,25 „ 9,75 „ 12,03%

Glycin-äthylester des 2-Aminomethyl-tetrahydrochinolins (II).

Zu einer Lösung von 20 g der Base in 100 cm³ absolutem Benzol wurden portionenweise 6,9 g (1 Mol) Mono-chloressigsäure-äthylester unter häufigem Umschütteln gefügt. Unter schwacher Wärmeentwicklung begann sich das Chlorhydrat der Aminomethylbase als weisses Krystallmehl auszuscheiden. Nachdem noch 2 Stunden unter Rückfluss gekocht worden war, wurde vom Chlorhydrat durch Abnutschen getrennt, das Benzolfiltrat mit wenig Wasser gewaschen und nach dem Trocknen durch Abdestillieren von Benzol befreit. Der Körper liess sich durch Destillation im Vakuum nicht reinigen, weil er sich dabei zersetzte, doch konnte ein wohlcharakterisiertes Salz mit Oxalsäure aus ihm dargestellt werden.

Neutrales Oxalat. Das Salz entsteht sofort beim Anreiben des Glycinesters mit wässeriger Oxalsäure; es kann aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser und einigen Tropfen Oxalsäurelösung umkrystallisiert werden. Nach mehrmaliger Wiederholung der Krystallisation liegt der Schmelzpunkt des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes bei 169—170° (unter Zersetzung).

3,992; 3,427 mg Subst. gaben 8,970; 7,715 mg CO_2 und 2,605; 2,175 mg H_2O
4,127; 4,349 mg Subst. gaben 0,355; 0,365 cm³ N_2 (21,5°, 734 mm; 22°, 732 mm)
$(C_{14}H_{20}O_2N_2)_2 \cdot (C_2O_4H_2)$ oder $C_{30}H_{42}O_8N_4$ Ber. C 61,40 H 7,22 N 9,56%
Gef. „ 61,28; 61,40 „ 7,30; 7,10 „ 9,63; 9,35%

Bei einem Versuche, Chlor-acetylchlorid in Benzollösung auf die Base einwirken zu lassen, wurde das schon oben erwähnte Dichlorhydrat der Base erhalten, jedoch nicht völlig rein.

[1]) Über diese blaue Färbung ist schon in der Abhandlung von *A. Gassmann* und *H. Rupe* gesprochen worden, Helv. **22**, 1259, 1261 (1939).

Urethan-derivat (III).

Zu einer Lösung von 20 g der Base in 80 cm^3 Chloroform werden unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz 6,72 g Chlorkohlensäure-äthylester, gelöst in 20 cm^3 Chloroform, unter Rühren langsam zugefügt. Man lässt dann noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, saugt vom ausgeschiedenen Chlorhydrat ab und engt das Filtrat unter vermindertem Druck ein, dann versetzt man, wieder unter Kühlung und Rühren, mit einer ätherischen Salzsäurelösung. Das Monochlorhydrat des Urethans fällt als dicker weisser Niederschlag aus, der auf Ton gestrichen und über Kaliumhydroxyd im Vakuum bei 80° getrocknet wird. Das sehr hygroskopische Produkt wird rasch aus Essigester unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisiert; Ausbeute 10,2 g = 70 % der Theorie. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrates liegt bei 135,5°, es ist schwer löslich in Essigester und unlöslich in Äther.

4,315 mg Subst. gaben 9,140 mg CO_2 und 2,790 mg H_2O
4,003 mg Subst. gaben 0,375 cm^3 N_2 (21°, 738 mm)
3,131 mg Subst. gaben 1,645 mg AgCl

$C_{13}H_{19}O_2N_2Cl$	Ber.	C 57,65	H 7,08	N 10,35	Cl 13,10%
	Gef.	„ 57,77	„ 7,23	„ 10,56	„ 13,00%

Der freie Ester ist ein zähflüssiges farbloses Öl, das nicht fest erhalten werden konnte; es lässt sich zwar unter 10 mm Druck bei 120—125° destillieren, wird dabei aber zu einem grossen Teil unter Abspaltung von Alkohol in das unten beschriebene Imidazolon verwandelt. Der Ester gibt ein Perchlorat, vom Smp. 124°, aber es ist sehr zersetzlich, es verwandelt sich nach kurzer Zeit in eine tiefblaue Schmiere.

Imidazolon (IV).

20 g der Base wurden in 60 cm^3 trockenem Benzol gelöst, dazu gab man ohne Abkühlung langsam 6,72 g Chlorkohlensäure-äthylester und erwärmte darauf während 2 Stunden unter Rückfluss zum lebhaften Sieden. Bei der Aufarbeitung destillierte unter 10 mm Druck eine erste Fraktion bei 145—165°, dann folgte die Hauptmenge von 245—247°, ein schwach gelbstichiges zähes Öl, das sofort krystallin erstarrte, Ausbeute 7,35 g. Die feste Masse wurde aus 200 cm^3 Alkohol umkrystallisiert, weisse Nadeln vom Smp. 197°; die Substanz löst sich weder in verdünnter Salzsäure noch in verdünnter Natronlauge auf; sie ist unlöslich in Wasser, Benzin und Petroläther.

4,112 mg Subst. gaben 10,590 mg CO_2 und 2,430 mg H_2O
3,604 mg Subst. gaben 0,481 cm^3 N_2 (22°, 735 mm)

$C_{11}H_{12}ON_2$	Ber.	C 70,17	H 6,43	N 14,89%	
	Gef.	„ 70,24	„ 6,61	„ 14,94%	

Die erste Fraktion wurde noch einmal unter 11 mm Druck fraktioniert, dabei wurden erhalten: 0,9 g eines zähen gelben Öles, Sdp. 120—125°, mit ätherischer Salzsäure

angerieben entstand daraus das Chlorhydrat des oben beschriebenen Urethans vom Smp. 135,5°, dann gingen bei 158—166° 1,2 g der Ausgangsbase über und schliesslich bei 240° noch 0,5 g des Imidazolons.

Bequemer wird das Imidazolon erhalten, wenn man in eine Lösung der Base in Äther unter starker Kühlung Phosgen einleitet. Der sofort ausgeschiedene weisse Niederschlag wird abgenutscht und mit warmem Wasser behandelt, wobei das Chlorhydrat des Aminomethyl-tetrahydro-chinolins in Lösung geht, der ungelöst gebliebene Teil aber wird nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert; man erhält feine weisse Nadeln vom Smp. 197°, der Mischschmelzpunkt mit dem unter Verwendung von Chlorkohlensäure-äthylester gewonnenen Produkt zeigte keine Erniedrigung. Es wurde versucht, das Imidazolon durch Erwärmen mit Methyljodid in Methylalkohol unter Zusatz von Kaliumhydroxyd zu methylieren, doch waren die Versuche erfolglos.

Kondensationen mit Äthylenoxyd.

2-Bis-(β-oxy-äthyl)-aminomethyl-tetrahydro-chinolin (V).

50 g des Aminomethyl-tetrahydro-chinolins wurden in einem weiten Einschmelzrohr mit Eiskochsalz-Mischung stark gekühlt. Dazu gab man 30 g (ber. 27,2 g = 2 Mol) stark gekühltes Äthylenoxyd und erwärmte das zugeschmolzene Rohr während 2 Stunden im siedenden Wasserbade. Nach dem Abkühlen und vorsichtigen Öffnen des Rohres wurde der zähflüssige Inhalt mit wenig kochendem Essigester herausgespült und im Eisschrank stehen gelassen. Nach zwei Tagen erschienen farblose Prismen mit charakteristischen Ätzfiguren auf den Flächen, die durch mehrfache fraktionierte Krystallisation aus Essigester rein erhalten wurden. Smp. 92—93,5°, Ausbeute an Rohprodukt 35 g.

3,915 mg Subst. gaben 9,650 mg CO_2 und 3,120 mg H_2O
3,509 mg Subst. gaben 0,346 cm³ N_2 (22°, 739 mm)
$C_{14}H_{22}O_2N_2$ Ber. C 67,15 H 8,86 N 11,20%
Gef. „ 67,23 „ 8,92 „ 11,09%

Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in Essigester und Toluol, sehr schwer in Äther, Petroläther und Benzin, ebenso in Wasser, leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Aus den vereinigten Mutterlaugen konnten durch längeres Stehen im Eisschrank noch 20 g eines unreinen Produktes gewonnen werden, aus welchem schliesslich noch 10 g des reinen Di-äthoxy-Körpers erhalten wurden, neben 3—4 g einer bei 105—107° schmelzenden Verbindung, die sich als das Mono-äthoxy-Derivat erwies.

Die Konstitution der Di-äthoxyverbindung ist nicht ganz sicher, da eventuell auch eine andere Substanz (VI) hätte entstehen können, die ebensogut ein Benzoyl- oder Tribenzoyl-Derivat hätte liefern

können, doch scheint uns Formel V am wahrscheinlichsten zu sein. Denn die leichte Bildung derartiger Di-äthoxyverbindungen mit Äthylenoxyd ist bei den aliphatischen Aminen bekannt. Ferner entstand aus dem 1-Methylamin-Derivat sehr leicht eine Di-äthoxyverbindung (siehe unten), während das 2-Benzoyl-derivat mit der freien NH-Gruppe viel schwieriger mit Äthylenoxyd reagierte.

Mono-oxy-äthyl-Derivat (VII).

Dieser Körper wird stets als Nebenprodukt bei der Darstellung der Di-äthoxyverbindung, und zwar immer in sehr geringer Ausbeute erhalten, auch wenn nur ein Mol Äthylenoxyd angewendet wird, neben unveränderter Aminbase. Man kann die zeitraubende fraktionierte Krystallisation aus Essigester durch vorsichtig geleitete Destillation unter vermindertem Druck umgehen. Unter 10 mm Druck geht zuerst bei 162—168° die nicht in Reaktion getretene Base über, dann destilliert die Hauptmenge von 230—250°, welche bei nochmaliger Destillation zunächst eine Fraktion von 232—235° liefert, dann eine Fraktion von 235—245°. Die erste gab nach dem Umkrystallisieren aus Essigester das Mono-oxy-äthyl-Derivat, weisse prismatische Krystalle vom Smp. 105,5—106,5°, leicht löslich in verdünnter Salzsäure, schwer löslich in Essigester und Toluol, ebenso in Äther, Petroläther und Benzin.

3,737 mg Subst. gaben 9,585 mg CO_2 und 2,910 mg H_2O
3,278; 2,774 mg Subst. gaben 0,392; 0,337 cm³ N_2 (22°, 738 mm; 22°, 738 mm)

$C_{12}H_{18}ON_2$ Ber. C 69,85 H 8,80 N 13,59%
Gef. „ 69,95 „ 8,71 „ 13,44; 13,65%

Die Substanz war also das Mono-äthoxy-Derivat.

Aus der zweiten Fraktion konnte das reine Di-äthoxy-Derivat vom Smp. 92—93° erhalten werden.

Bestimmung der aktiven H-Atome nach *Tschugaeff-Zerewitinoff:*

Mono-äthoxyverbindung: 0,1700 g Subst. gaben 66,6 cm³ CH_4 (21°, 738 mm)
Ber. 60,06 cm³ CH_4 für 3 H-Atome
Gef. 55,41 cm³ CH_4

Di-äthoxyverbindung: 0,1531 g Subst. gaben 48,6 cm³ CH_4 (21°, 738 mm)
Ber. 41,12 cm³ CH_4 für 3 H-Atome
Gef. 43,83 cm³ CH_4

Mono-benzoyl-Derivat der Di-äthoxyverbindung. Eine Lösung von 2 g der Di-äthoxyverbindung in 40 cm³ absolutem Benzol kochte man mit 3 g Benzoylchlorid unter Zusatz von 2,21 g trockenem Kaliumcarbonat 2 Stunden unter Rückfluss. Aus der Benzollösung wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ein schwach gelbliches Harz erhalten, das durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzin und Benzol (1 : 1) weisse feine Krystallnadeln lieferte vom Smp. 115—116°.

3,191 mg Subst. gaben 8,305 mg CO_2 und 2,150 mg H_2O
3,769 mg Subst. gaben 0,256 cm³ N_2 (20°, 742 mm)

$C_{21}H_{26}O_3N_2$ Ber. C 71,14 H 7,40 N 7,91%
Gef. „ 70,98 „ 7,54 „ 7,73%

Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Tribenzoylderivat der Di-äthoxyverbindung (VIII).

5 g des Di-äthoxy-Derivates löste man in 20 cm³ absolutem Pyridin und versetzte mit 8,5 g (3 Mol) Benzoylchlorid. Unter starker Erwärmung färbte sich die Lösung orange. Nach dem Stehen über Nacht liess man das Reaktionsgemisch unter kräftigem Rühren in mit Eis vermischte Phosphorsäure einfliessen. Das zunächst in weissen Flocken ausgeschiedene Phosphat löste sich zu einer öligen Schicht, welche nach der Zersetzung mit Sodalösung ausgeäthert wurde. So erhielt man ein gelbes zähes Harz, das mit Alkohol angerieben krystallin wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt man feine weisse Nädelchen vom Smp. 95—96°, schwer in Äther und in Wasser löslich.

4,836 mg Subst. gaben 13,225 mg CO_2 und 2,620 mg H_2O
5,895 mg Subst. gaben 0,266 cm³ N_2 (19°, 743 mm)
$C_{35}H_{34}O_5N_2$ Ber. C 74,70 H 6,09 N 4,98%
Gef. „ 74,58 „ 6,06 „ 5,16%

Primäres Di-o-phosphat der Tribenzoylverbindung. Wird bei der Darstellung des oben beschriebenen Tribenzoylderivates stark verdünnte Eis-Phosphorsäure-Mischung angewendet, so bildet sich anfänglich ein flockiger öliger Niederschlag, der nach einigen Stunden Stehen krystallin erstarrt und auf Ton abgepresst werden kann. Man kann dieses Phosphat aus Alkohol umkrystallisieren, man erhält unregelmässige farblose Prismen vom Smp. 151—152° (Zersetzung). Das Salz ist in Wasser schwer löslich.

3,888 mg Subst. gaben 7,865 mg CO_2 und 1,905 mg H_2O
3.033; 4,866 mg Subst. gaben 0,097; 0.169 cm³ N_2 (19°, 736 mm; 20.5°, 734 mm)
$C_{35}H_{40}O_{13}N_2P_2$ Ber. C 55,38 H 5,32 N 3,69%
Gef. „ 55,17 „ 5,48 „ 3,62; 3,90%

Mono-chlorhydrat der Tribenzoylverbindung. Wendet man bei der Darstellung des Tribenzoylderivates eisgekühlte Salzsäure an, so erhält man das Monochlorhydrat, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol grobe, farblose Prismen bildet, welche unter Zersetzung bei 100,5—103,5° schmelzen.

3,712 mg Subst. gaben 9,520 mg CO_2 und 1,990 mg H_2O
4,079 mg Subst. gaben 0,172 N_2 (20,5°, 731 mm)
5,344 mg Subst. gaben 1,250 mg AgCl
$C_{35}H_{35}O_5N_2Cl$ Ber. C 70,15 H 5,89 N 4,68 Cl 5,92%
Gef. „ 69,95 „ 6,00 „ 4,72 „ 5,79%

1-Äthoxy-2-benzoyl-aminomethyl-tetrahydro-chinolin (IX).

Zur Darstellung dieses Körpers gingen wir vom Benzoylderivat des 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolins aus, wie es bei der Hydrierung des *Reissert*'schen Körpers erhalten wird. 30 g der Verbindung wurden, wie oben beschrieben, mit 20 g Äthylenoxyd im Bombenrohr während 24 Stunden im Schüttel-Schiessofen auf 110—120° erhitzt, wobei allmählich vollkommene Lösung eintrat. Nach dem Öffnen des Rohres und dem Absieden des überschüssigen Äthylenoxydes krystallisierten über Nacht im Eisschrank 20 g Rohprodukt aus; aus den Mutterlaugen konnten noch weitere 10 g gewonnen werden. Umkrystallisieren aus Essigester lieferte körnige Krystalle von rhom-

bischem Habitus. Die Substanz sintert bei 110° und schmilzt bei 113—114,5°; sie ist schwer löslich in Wasser, Äther und Kohlenwasserstoffen.

3,927 mg Subst. gaben 10,580 mg CO_2 und 2,515 mg H_2O
3,790 mg Subst. gaben 0,294 cm³ N_2 (20,5°, 742 mm)
$C_{19}H_{22}O_2N_2$ Ber. C 73,50 H 7,15 N 9,03%
Gef. „ 73,48 „ 7,17 „ 8,81%

Es sei noch erwähnt, dass die Anwendung von Lösungsmitteln bei dieser Synthese nur sehr geringe Ausbeuten liefert.

1-Methyl-2-di-äthoxy-aminomethyl-tetrahydro-chinolin (X).

Das Ausgangsmaterial zu diesem Körper bildete die N-Methylaminoverbindung des 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolins[1]), von welcher 20 g im Einschmelzrohr mit 10 g (2 Mol) Äthylenoxyd während 2—3 Stunden auf 110° erwärmt wurden; das Reaktionsgemisch färbte sich schwach braun. Das mit Essigester aus der Röhre herausgelöste Reaktionsprodukt konnte unter 12,5 mm Druck von 260—265° als hellgelbes klares und dickflüssiges Öl destilliert werden, ohne nennenswerten Rückstand zu hinterlassen. Es folgte nun eine zweimalige Destillation im Hochvakuum; unter einem Druck von 0,005 mm ging die Substanz bei 177—179° über.

3,812 mg Subst. gaben 9,500 mg CO_2 und 3,130 mg H_2O
8,545 mg Subst. gaben 0,817 cm³ N_2 (20,5°, 735 mm)
$C_{15}H_{24}O_2N_2$ Ber. C 68,13 H 9,16 N 10,60%
Gef. „ 67,97 „ 9,12 „ 10,75%

Eine Formel mit 1 Oxyäthyl verlangt:
$C_{13}H_{20}O_1N_2$ Ber. C 70,85 H 9,15 N 12,73%

Es gelang nicht, diese Di-äthoxyverbindung, auch nach wochenlangem Stehen im Eisschrank, krystallin zu erhalten. Die Substanz, welche stark lichtbrechende Eigenschaften zeigt und keine krystallisierenden Salze lieferte — das salzsaure Salz entsteht mit ätherischer Salzsäure, verschmiert aber schon nach wenigen Minuten — zeigt deutlich basische Eigenschaften und ist schwer löslich in Äther, Petroläther und Benzin.

Bestimmung der aktiven H-Atome nach *Tschugaeff-Zerewitinoff:*
0,2078 g Subst. gaben (0°, 760 mm) 36,87 cm³ CH_4
Ber. für 2 aktive H-Atome 35,24 cm³ CH_4

Primäres Dicarbonat des 1-Methyl-2-aminomethyl-tetrahydro-chinolins.

Lässt man die frischdestillierte Base offen bei Zimmertemperatur einige Wochen stehen, so erstarrt schliesslich das ganze zu einem schmierigen Krystallbrei, der nach dem Aufpressen auf Ton nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol farblose körnige Krystalle liefert, welche bei 123—125° schmelzen; löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; in Wasser erfolgt Hydrolyse.

[1]) Darstellung Helv. **20**, 215 (1937).

Reaktionen mit Epi-chlorhydrin. Epi-chlorhydrin reagierte zwar beim Erhitzen mit der Base im Rohr bei 100°, das salzsaure Salz der Ausgangsbase entstand in fast theoretischer Ausbeute. Das Reaktionsprodukt war aber ein zähes, gelbes Öl; es lieferte ein Chlorhydrat, das auch nicht gereinigt werden konnte. Ebensowenig war es möglich, ein Benzoyl- oder Acetylderivat darzustellen. Ein brauchbares Produkt konnte erst erhalten werden, als man Epi-chlorhydrin auf das Benzoylderivat einwirken liess.

2-Benzoyl-aminomethyl-tetrahydro-chinolyl-1-propylen-oxyd (XI).

50 g Benzoylderivat (hydrierter *Roissart*'scher Körper) werden mit 140 g Epi-chlorhydrin im Einschmelzrohr während 14 Stunden im Wasserbad erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wird das überschüssige Epi-chlorhydrin durch Abdestillieren unter vermindertem Druck entfernt, das rückständige hellgelbe Harz wird in Äther gelöst und mehrfach mit Wasser durchgewaschen. Nach dem Verjagen des Äthers wird der Rückstand in heissem Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach einigen Tagen beginnt die Krystallisation des neuen Körpers, allerdings in unbefriedigender Ausbeute; er lässt sich am besten aus Methylalkohol unter Zusatz von wenig Wasser umkrystallisieren; weisse Nadeln, Smp. 118—119°, löslich in verdünnter Salzsäure, in konz. Säuren löst er sich mit himbeerroter Farbe; der Körper ist schwer löslich in Äther, Petroläther und Benzin, unlöslich in Wasser.

4,166; 3,705 mg Subst. gaben 11,350; 10,125 mg CO_2 und 2,605; 2,285 mg H_2O
5,331; 5,072 mg Subst. gaben 0,417; 0,385 cm³ N_2 (24°, 744 mm; 24°, 744 mm)

$C_{20}H_{22}O_2N_2$	Ber.	C 74,49	H 6,88	N 8,70%
	Gef.	„ 74,30; 74,53	„ 7,00; 6,90	„ 8,80; 8,59%

Einwirkung von Chloraceton auf Aminomethyl-tetrahydro-chinolin.

Monochloraceton liessen wir auf die in Äther gelöste Base im Stickstoffstrom einwirken, das Chlorhydrat schied sich allmählich aus. Der Äther wurde mit Wasser durchgeschüttelt und nach dem Trocknen unter vermindertem Stickstoff-Druck verjagt. Dabei beobachteten wir regelmässig eine heftige Reaktion, welche eintrat, wenn die letzten Reste des Lösungsmittels entfernt waren, nämlich ein plötzliches Aufschäumen, verbunden mit der Bildung eines braunschwarzen Harzes.

ω-Bromacetophenon reagierte mit der freien Base wie Chloraceton, nur noch viel heftiger. Erst als das Bromid mit der Benzoylverbindung, die in Toluol gelöst war, in Gegenwart von Pyridin in Reaktion gebracht wurde, konnte nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluss neben dem Bromhydrat der Base eine neue Verbindung XIII erhalten werden, welche aus heissem Methylalkohol umkrystallisiert gelbe, grünstichige, säulenförmige Krystallnadeln gab, deren Smp. bei 163° lag. Die Substanz ist schwer löslich in Methylalkohol und Wasser.

3,802 mg Subst. gaben 10,900 mg CO_2 und 2,130 mg H_2O
5,069 mg Subst. gaben 0,324 cm³ N_2 (20°, 742 mm)

$C_{25}H_{24}O_2N_2$	Ber.	C 78,08	H 6,30	N 7,29%
	Gef.	„ 78,19	„ 6,27	„ 7,27%

α-Methyl-n-propyl-Derivat des 2-Amino-methyl-tetrahydro-chinolins (XII).

α-Propyl-α-methyl-äthylenoxyd wurde nach der Vorschrift von *Fourneau* und *Samdahl* dargestellt[1]). Es wurde mit 1 Mol der Aminomethylbase während 4 Stunden unter Rückfluss auf 120—130° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Äther aufgenommen und dieser mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt; die salzsaure Lösung wurde unter vermindertem Druck bis zur beginnenden Krystallisation des Chlorhydrates eingedampft. Man liess dann mehrere Tage im Eisschrank stehen, presste den Krystallbrei ab und krystallisierte aus absolutem Alkohol um. Das Monochlorhydrat der neuen Verbindung bildet farblose Blättchen vom Smp. 171—173° (Zersetzung).

3,734 mg Subst. gaben 8,765 mg CO_2 und 3,100 mg H_2O
3,725 mg Subst. gaben 0.309 cm^3 N_2 (20,5°, 738 mm)
5,763 mg Subst. gaben 2,840 mg AgCl

$C_{16}H_{27}ON_2Cl$	Ber.	C 64,28	H 9,11	N 9,38	Cl 11,87%
	Gef.	„ 64,32	„ 9,28	„ 9,37	„ 12,19%

Die freie Base ist ein gelbstichiges zähes Öl. Der Körper ist sehr schwer verbrennlich.

[1]) Bl. [4] **47**, 1006 (1930).

Curriculum vitae.

Ich, Helmut Franz Georg von Bidder, Bürger von Petit-Saconnex, Genf, wurde am 25. Januar 1909 als Sohn des Friedrich Alfred von Bidder, dipl. ing., Prokurist der Lonza A. G., und seiner Gattin, Marion Wilhelmine geborene Bührig, in Holcomb Rock, Virginia, U. S. A., geboren.

Bedingt durch den häufigen Wohnortswechsel meiner Eltern, besuchte ich die Primarschulen in Basel, Waldshut/Baden und Thusis/Grbd., die Untere Realschule in Basel, eine Privatschule in Krummhübel/Riesengeb. und die Oberrealschule in Cottbus/Nd. Lausitz. Die letzten 4 Schuljahre absolvierte ich in der Oberen Realschule Basel, die ich im April 1929 mit dem Maturitätszeugnis verliess.

Nach einem vollen Jahr Militärdienst immatrikulierte ich mich im April 1930 an der Universität Basel und begann mein Studium mit Chemie als Hauptfach, Mineralogie, physikalischer Chemie und Physik als Nebenfächer. Im Winter 1932/33 bestand ich das Vorexamen in anorganischer Chemie bei Herrn Prof. Dr. F. Fichter und im Winter 1934/35 das Vorexamen in organischer Chemie bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im März 1935 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *H. Rupe* die vorliegende Arbeit, die ihren Abschluss im Dezember 1938 fand.

Die Teilexamina in Mineralogie (20. 5. 32.) und Physik (28. 6. 37.) bestand ich bei den Herren Professoren Dr. M. Reinhard und Dr. A. Hagenbach. Das Teilexamen in physikalischer Chemie werde ich gleichzeitig mit dem Hauptfach absolvieren.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Bauer, A. L. Bernoulli, H. Erlenmeyer, F. Fichter, A. Hagenbach, A. Janner, Kuhn, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, E. Salin, H. Zickendraht. Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. *H. Rupe* für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen bleibenden Dank auszusprechen.